PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Buro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentkiassifikation 6:

C08F 220/58, 220/38, 2/20, C09D 133/24, D21H 17/34

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/32911

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. September 1997 (12.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01137

(22) Internationales Anmeldedatum:

6, März 1997 (06.03.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 08 910.7

7. März 1996 (07.03.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOHLHAMMER, Klaus [DE/DE]; Tannenweg 6, D-84533 Marktl (DE). KOE-GLER, Gerhard [DE/DE]; Greinstrasse 5a, D-84508 Hirten (DE). BALL, Peter [DE/DE]; Kettelerstrasse 11, D-84547 Emmerting (DE). SCHWEMMER, Monika [DE/DE]; Kieferingerstrasse 1, D-84579 Unterneukirchen (DE). DOBLER, Walter [DE/DE]; Jetzelsberg 4, D-84367 Tann
- (74) Anwalt: SCHUDERER, Michael; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE CROSS-LINKABLE COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE, VERNETZBARE COPOLYMERISATE

(57) Abstract

The invention concerns water-soluble cross-linkable copolymers having a molecular weight of ≤ 500000 and comprising: a) between 20 and 95 wt.% sulphonic-acid- or sulphonate-group-containing monomer units; b) between 4 and 80 wt.% N-methylol- or N-alkoxymethylgroup containing monomer units; and c) between 0.1 and 20 wt.% hydrophobic monomer units selected from the group comprising water-insoluble ethylenically unsaturated compounds and hydrophobic end groups of initiator radicals or regulator molecules, the portions in wt.% being relative to the total weight of the copolymer. The portion of sulphonic-acid- or sulphonate-group-containing monomer units can optionally be substituted by up to 50 wt.%, relative to the portion by weight of monomer units a), by carboxyl-group-containing monomer units d) or amide-group-containing monomer units e).

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von ≤ 500000 enthaltend a) 20 bis 95 Gew.-% Sulfonsaure- oder Sulfonatgruppen-haltige Monomereinheiten, b) 4 bis 80 Gew.-% N-Methyloloder N-Alkoxymethylgruppen-haltige Monomereinheiten, c) 0.1 bis 20 Gew.-% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen, wobei die Anteile in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen-haltigen Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a), durch Carboxylgruppen-haltige Monomereinheiten d) oder Amidgruppen-haltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	A	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
Al	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	GE	Georgien	NE	Niger
A'		GN	Guinea	NL	Niederlande
A1	=	GR	Griechenland	NO	Norwegen
B 1		HU	Ungarn	NZ	Neusceland
B		(E	Irland	PL	Polen
B	-		Italien	PT	Portuga!
В	G Bulgarien	IT		RO	Ruminien
В,	J Benin	JP	Japan	RU	Russische Föderation
BI	R Brasilien	KE	Келуа	SD	Sudan
B	Y Belanis	KG	Kirgisistan	SE	Schweden
С	A Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SG	Singapor
C	F Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
c	G Kongo	K2	Kasachstan	SK.	Slowakei
_	H Schweiz	LI	Liechtenstein		
Č		LK	Sri Lanka	SN	Senegal
_	M Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
_	N China	LΚ	Litauen	TD	Techad
	S Tuchechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
	Z Tschechische Republik	LV	Lettland	ŢĮ	Tadschikistan
-	E Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
	K Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
_		MG	Madagaskar	UG	Uganda
		ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
	S Spanien	MN	Mongalei	UZ	Usbekistan
_	T Finnland	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
	R Frankreich	MW	Malawi		
•	GA Gabon	147 44	\$79mp to 77 f		

Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate

Die Erfindung betrifft wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Wasserlösliche Polymere mit ionischen Gruppen, sogenannte Polyelektrolyte, sind seit langem bekannt. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Polymere, bei denen ionische Gruppen, wie z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, über eine chemische Bindung fest mit dem Polymerrückgrat verbunden sind. Daraus ergeben sich in der Regel gute Wasserlöslichkeiten sowie ganz bestimmte rheologische Eigenschaften, im allgemeinen eine hohe Viskosität in wäßrigem Medium.

Hergestellt werden diese Polyelektrolyte durch radikalische Polymerisation von wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die ionische Gruppen beinhalten. Beispiele dafür sind: Acrylsäure, N-Methylolacrylamid, Acrylamido-2-methlypropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure. Es resultieren dabei sehr hochmolekulare Polymerisate deren wäßrige Lösungen eine hohe Viskosität aufweisen.

Die EP-B 94898 (US-A 4736005) beschreibt die Herstellung von sehr hochmolekularen (MG > 1,000,000) Terpolymeren aus 30 bis 95 % Dimethylacrylamid (DMA), 0.1 bis 10 % N-Methylolacrylamid (NMA) und 4 bis 50 % Acrylamidomethylpropansulfo-

WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 2 -

nat (AMPS) und deren Verwendung als rheologische Additive in der Erdölförderung.

Die DE-A 2618898 (US-A 3965032) betrifft kolloidale Dispersionen, welche einen in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren Mischpolymerisat-Polyelektrolyten mit nichtionischen hydrophoben Einheiten, beispielsweise Methylmethacrylat, und ionischen, hydrophilen Einheiten, beispielsweise AMPS, enthalten, dessen Herstellung in Lösungspolymerisation in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel erfolgt. Konkret werden Mischpolymerisate beschrieben, welche die hydrophobe Komponente in einem Überschuß von 2: 1 bis 6: 1 enthalten.

In der EP-A 629650 (US-A 5278222) und der EP-A 671435 sind wasserlösliche und wasserunlösliche Polymerisate aus hydrophoben Monomereinheiten und 15 bis 80 Gew% bzw. 30 bis 50 Gew% sulfonatgruppenhaltigen Monomeren als Sprühhilfsmittel bei der Sprühtrocknung von wäßrigen Polymerisatdispersionen beschrieben.

Wasserlösliche Polymerisate mit hohen Anteilen an vernetzbaren, wasserlöslichen Monomereinheiten wie N-Methylolacrylamid (NMA) wären prinzipiell in Form deren wäßrigen Lösungen als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Klebemittel interessant. Eine weitere denkbare Anwendung wäre die als Dispergiermittel in wäßrigen Polymerisatdispersionen. Wasserlösliche Polymere mit hohem NMA-Gehalt haben die Tendenz zu hohen Molekulargewichten, mit entsprechend hoher Viskosität der wäßrigen Lösung. Wasserlösliche Acrylverbindungen wie Acrylsäure oder das als Vernetzer gebräuchliche N-Methylolacrylamid neigen nämlich zu sehr hohen Polymerisationsgraden, was eine weit verbreitete Verwendung aufgrund der resultierenden hohen Viskositäten stark beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil von Polyelektrolyten auf der Basis wasserlöslicher Monomere besteht darin, daß solche Polyelektrolyte häufig mit einer Polymerisatdispersion unverträglich sind und sich die wäßrige Polyelektrolytlösung als Serum von der Polymerisatdispersion abtrennt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche und vernetzbare Polyelektrolyte zur Verfügung zu stellen, welche trotz eines überwiegenden Anteils an wasserlöslichem Comonomer relativ niedere Molekulargewichte aufweisen, und welche bei Verwendung als Zusatz zu wäßrigen Polymerisatdispersionen hohe Affinität zur dispergierten Phase und oberflächenaktive Eigenschaften zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Copolymerisation von N-Methylolacrylamid mit Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltigen Acrylverbindungen deutlich niedrigere Molekulargewichte erzielt werden können. Außerdem wurde überraschend gefunden, daß bereits durch Copolymerisation von nur geringen Mengen an hydrophoben Comonomeren deutlich niedrigere Oberflächenspannungen und niedrigere Viskositäten resultieren.

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von \leq 500000 enthaltend

- a) 20 bis 95 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- b) 4 bis 80 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
- c) 0.1 bis 20 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen,

- 4 -

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und

wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppenhaltigen Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a), durch Carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten d) oder Amidgruppenhaltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

Bevorzugt werden wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von \leq 500000 enthaltend

- a) 30 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- b) 12 bis 60 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
- c) 1 bis 10 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von

Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind.

Besonders bevorzugt werden wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von ≤ 500000 enthaltend

- a) 70 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- b) 12 bis 25 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
- c) 1 bis 5 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von

Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind. Geeignete Monomereinheiten a) sind beispielsweise wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen -SO3M, mit M = H, Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliion enthalten. Bevorzugt werden 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), styrolsulfonsäure, (Meth-)Acrylsäure-Sulfoalkylester, Itaconsäure-Sulfoalkylester, vorzugsweise jeweils mit C1- bis C6-Alkylrest, Vinylsulfonsäure und deren Ammonium-, Alkali-oder Erdalkalisalze. Besonders bevorzugt werden 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure, Acrylsäuresulfopropylester, Itaconsäuresulfopropylester, Vinylsulfonsäure und deren Ammonium-, Natri-um-, Kalium- und Calciumsalze.

Geeignete Monomereinheiten b) sind beispielsweise wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die N-Methylolgruppen (-NH-CH2OH) oder deren veretherte Derivate (-NH-CH2OR mit R = C1-C6-Alkyl) enthalten. Bevorzugt werden N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid (IBMA), N-(Isobutoxymethyl)-methacrylamid, N-(n-Butoxymethyl)-acrylamid (NBMA). Besonders bevorzugt werden N-Methylolacrylamid, N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid.

Geeignete Monomereinheiten c) sind radikalisch (co-)polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die bei 23°C mit weniger als 2 % Gew% in Wasser löslich sind, sowie hydrophobe Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen mit jeweils mehr als 8 C-Atomen. Bevorzugt werden Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mehr als 3 C-Atomen, wie Methylmethacrylat, Vinylaromaten wie Styrol oder Vinyltoluol, Olefine wie Ethylen oder Propylen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen. Als Endgruppe von Reglermolekülen ist der Dodecylrest von Dodecylmercaptan bevorzugt. Beson-

WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 6 -

ders bevorzugt werden Methylmethacrylat, Styrol, Vinylpropionat, Isopropenylacetat (1-Methylvinylacetat), Vinyllaurat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 10 C-Atomen wie VeoVa9R oder VeoVa10R.

Geeignete Carboxylgruppenhaltige Monomere d) sind wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Carboxylgruppen -COOM, mit M = H, Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliionen, enthalten. Bevorzugt
werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure.
Geeignete Amidgruppenhaltige Monomere e) sind wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte
Verbindungen, die Amidgruppen -CONH2 enthalten. Bevorzugt
wird Acrylamid und Methacrylamid, besonders bevorzugt Acrylamid.

Wasserlöslich bedeutet dabei generell, daß die Löslichkeit in Wasser bei 23°C mindestens 10 Gew% beträgt. Das Molekulargewicht ist als Gewichtsmittel, bestimmt mittels Gelpermeationsverfahren (GPC) gegen Natrium-Polystyrolsulfonat-Standards, angegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 40°C bis 80°C. Die Polymerisation kann unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches erfolgen, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium-und

L

Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodiphosphat. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 1.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden, wobei in diesem Fall bei niedrigeren Temperaturen polymerisiert werden kann. Geeignet sind zum Beispiel Alkali-Formaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen pH \geq 2,5 beträgt, kann in bekannter Weise durch Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Gemisches der Comonomeren a), b), c) und gegebenenfalls d) und e) als wäßrige Lösung vorgelegt und die Vorlage auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wird der Radikalstarter und das restliche Comonomergemisch, jeweils in wäßriger Lösung, langsam zudosiert. Nach Dosierende wird die Polymerisation durch Erwärmen des Ansatzes auf 85°C bis 95°C vervollständigt.

In der am meisten bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Teil der Sulfonatgruppenhaltigen Comonomere a), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Comonomere a), sowie ein Teil der N-Methylolfunktionellen
Comonomere b), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Comonomere a), als wäßrige Lösung vor-

WO 97/32911 PCT/EP97/01137

gelegt und die Restmenge der Comonomere a) und b) zudosiert.

Die Copolymerisate werden vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen verwendet. Je nach Anwendungen werden vorzugsweise Festgehalte von 15 bis 25 Gewt eingestellt. Die Copolymerisatlösungen eignen sich als Bindemittel oder Rheologiehilfsmittel für Beschichtungsmittel im Textil-, Papierund Baubereich und für Klebemittel im Textil-, Papierund Baubereich. Beispielsweise wurde bei der Verwendung der wäßrigen Copolymerisatlösung als Imprägniermittel für Vliesstoffe eine außergewöhnlich gute Lösungsmittelfestigkeit und eine hohe Naßfestigkeit gefunden.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet ist auch die Verwendung der Copolymerisatlösungen zur antistatischen Ausrüstung von Textilien, beispielsweise Teppichen oder Vliesen. Dazu können die Textilien mit der wäßrigen Lösung imprägniert werden. Eine weitere Möglichkeit zur antistatischen Ausrüstung besteht darin, die wäßrigen Copolymerisatlösungen Bindemitteldispersionen zur Textilbindung beizumischen.

Aufgrund der für Polyelektrolyte überraschend niedrigen Viskosität der wäßrigen Copolymerisatlösungen und der durch die hydrophoben Einheiten induzierten zusätzlichen oberflächenaktiven Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate auch hervorragend zur Stabilisierung von wäßrigen Polymerdispersionen oder wäßrigen Polymeremulsionen.

Wäßrige Polymeremulsionen und wäßrige Polymerdispersionen sind mittels radikalischer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in dem Fachmann bekannter Weise zugänglich. Beispiele für in der Polymerisation, allein oder im Gemisch, einsetzbare Monomere sind Vinylester von gesättigten C_2 - bis C_{10} -Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinyllau-

rat, Versaticsäurevinylester; Ester der Methacrylsäure und Acrylsäure von aliphatischen C₁- bis C₈-Alkoholen wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat; Olefine wie Ethylen, Propylen; Vinylaromaten wie Styrol; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können dabei in Form deren wäßriger Lösung vor oder während der Polymerisation als Schutzkolloid vorgelegt oder zudosiert werden; üblicherweise in Mengen von 1 bis 15 Gew%, bezogen auf die Monomermenge. Alternativ dazu kann eine wäßrige Lösung der Copolymerisate auch nach Abschluß der Polymerisation der Polymeremulsion oder Polymerdispersion in der obengenannten Menge zugegeben werden. Eine weitere Anwendung ist die Verwendung von wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Copolymerisate als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von Polymerdispersionen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Vergleichsbeispiel 1:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.1 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure (MPS), 159 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) und 106 g einer 45 %-igen wäßrigen N-Methylolacrylamidlösung (NMA). In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.24 kg deionisiertes Wasser, 54.4 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g MPS, 114 g AMPS und

55.4 g einer 45 %-igen wäßrigen NMA-Lösung. Die Vorlage wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige Ammoniumpersulfatlösung (APS) über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wurde die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH= 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.4 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 220 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 531000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards), die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 67.5 mNm.

Vergleichsbeispiel 2:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.2 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure (MPS), 184 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) und 70.9 g einer 45 %-igen wäßrigen N-Methylolacrylamidlösung (NMA).

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.27 kg deionisiertes Wasser, 55.5 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure MPS, 114 g feste 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS und 37 g einer 45 %-igen N-Methylolacrylamidlösung NMA. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS) über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert

wurde. 10 min nach dem Start der APS-Lösung wurde die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 82 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 164000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards), die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 65.1 mNm.

Beispiel 1:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-STY-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 459 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 81.5 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.849 g MPS, 4.18 g Styrol, 180 g AMPS und 69.5 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.28 kg deionisiertes Wasser, 54.4 g
einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.849 g MPS, 112 g AMPS, 36.2 g
einer 45 %-igen NMA-Lösung und 2.62 g Styrol. Die Lösung
wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation
wurde gestartet, in dem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung
über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min
nach dem Start der APS-Dosierung wurde die oben beschriebene
Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. AnschlieBend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach
dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 48 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 450000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 61.6 mNm.

Beispiel 2:

Herstellung einer ca. 16% igen AMPS-NMA-Polymerlösung mit hydrophoben Dodecyl-Endgruppen.

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 455 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 80.9 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.843 g MPS, 179 g AMPS und 68.9 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

Vorbereitung der Regler-Dosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 5.39 Dodecylmercaptan in 48.5 g Aceton gelöst.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.21 kg deionisiertes Wasser, 53.9 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 12.1 g Aceton, 0.843 g MPS, 111 g AMPS und 36.0 g einer 45 %-igen wäßrigen NMA-Lösung und 1.35 g Dodecylmercaptan. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wurden die oben beschriebene Monomerdosierlösung sowie die Reglerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 16.3 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 49.5 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 148000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 63.9 mNm.

Beispiel 3:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-STY-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.1 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.866 g MPS, 8.52 g Styrol, 173 g AMPS und 70.8 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.27 kg deionisiertes Wasser, 55.4 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung 0.866 g MPS, 111 g AMPS, 36.9 g einer 45 %-igen NMA-Lösung und 5.33 g Styrol. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wird die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 54 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 377000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 63.7 mNm.

Die Oberflächenspannung und die Viskosität der Polymerlösungen gemäß Beispiel 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Anhand der Zusammenfassung in Tabelle 3 ist deutlich zu sehen, daß die Polyelektrolyte ohne hydrophobe Gruppen (Vergleichsbeispiele 1 und 2) höhere Oberflächenspannungen und Viskositäten aufweisen als die Polyelektrolyte mit den stark hydrophoben Gruppen (Beispiele 1 bis 3).

Anwendungstechnische Prüfung:

Testung der Lösung aus Beispiel 1 als Faserbindemittel:

Ein Zellwoll-Tissue wurde mittels Foulard mit der Lösung aus Beispiel 1 getränkt, abgequetscht und anschließend 3 Minuten bei 150°C getrocknet (Bindemittelauftrag 29.5 %). Die Festigkeit des so imprägnierten Vlieses wurde in Querrichtung geprüft. Die Prüfungen wurden mit dem trockenen Vlies sowie nach je einer Minute Lagerung in Wasser bzw. Isopropanol durchgeführt. Dazu wurden jeweils 3 Vliesstreifen von 150 mm Länge und 15 mm Breite übereinandergelegt und gemeinsam geprüft. Die Meßbedingungen waren wie folgt: Einspannlänge 100 mm, Einspannbreite 15 mm, Meßgeschwindigkeit 100 mm/min. Als Meßwert wurde die Höchstzugkraft dokumentiert, das heißt die höchste im Rahmen der Messung erreichte Zugkraft. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

	Trocken	H ₂ 0-Lagerung	Isopropanol-Lagerung
Höchstzug-			
kraft [N]	24.7	4.8	23.8

Bemerkenswert ist, daß die Festigkeit nach Isopropanol-Lagerung annähernd der Festigkeit des trockenen Vlieses entspricht.

Testung der Lösung aus Beispiel 1 zur Antistatik-Ausrüstung von Teppichen:

Ein mit 30 % Bindemittel auf der Rückseite ausgerüsteter Nadelfilz wurde mit 0.2 % bzw. 0.5 %, bezogen auf Bindemittelmenge, der Lösung aus Beispiel 1 besprüht und 3 Minuten bei 150°C getrocknet. Von dem so ausgerüsteten Teppich wurde die Halbwertszeit der elektrostatischen Entladung nach DIN VDE 0303 Teil 8 bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (10 %, 30 %, 50 %) geprüft. Die angelegte Spannung betrug 10 kV, die Meßtemperatur 27°C. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2:

	Luftfeuchte	10 %	30 %	50 %
Nadelfilz		> 30 min	1.5 min	9 s
Nadelfilz + 0.2 % Lsg.		> 30 min	12 s	8 s
Nadelfilz + 0.5 % Lsg.	•	15 min	9 s	1 s

Der antistatische Effekt des erfindungsgemäßen Polymers bewirkte eine deutliche Verringerung der Halbwertszeit der elektrostatischen Entladung.

Tabelle 3:

	Viskosität	[mPas]	220.0	82.0	48.0	49.5	54.0
	Visk	Ē	22	80	4	4	ß
	Oberflächen-	spannung [mNm]	67.5	66.1	61.6	63.9	62.9
	ΰ	[Gew&]	1] 	1.9 STY	2.0 DDM	3.8 STY
Monomerkomponente	(q	[Gew%]	79.0 AMPS	86.0 AMPS	84.4 AMPS	84.3 AMPS	82.7 AMPS
Mono	a)	[Gew8]	21.0 NMA	14.0 NMA	13.7 NMA	13.7 NMA	13.5 NMA
Beispiel			V.bsp. 1	V.bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3

NMA = N-Methylolacrylamid; AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; STY = Styrol; DDM = Dodecylmercaptan

Patentansprüche

- 1. Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von \leq 500000 enthaltend
 - a) 20 bis 95 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
 - b) 4 bis 80 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
 - c) 0.1 bis 20 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und
wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppenhaltigen
Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew%,
bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a),
durch Carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten d) oder
Amidgruppenhaltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

- 2. Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von \leq 500000 enthaltend
 - a) 30 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
 - b) 12 bis 60 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
 - c) 1 bis 10 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind. WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 18 -

3. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomereinheiten a) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure, Acrylsäuresulfopropylester, Itaconsäuresulfopropylester, Vinylsulfonsäure, und deren Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalze enthalten sind.

- 4. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-zeichnet, daß als Monomereinheiten b) N-Methylolacrylamid und/oder N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid enthalten sind.
- 5. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomereinheiten c) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie Methylmethacrylat mit mehr als 3 C-Atomen, Vinylaromaten wie Styrol oder Vinyltoluol, Olefine wie Ethylen oder Propylen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen, sowie hydrophobe Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen mit jeweils mehr als 8 C-Atomen, enthalten sind.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch radikalische Polymerisation der Monomeren a), b), c), gegebenenfalls d) und e), in wäßriger Lösung bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 40°C bis 80°C, mittels Initiierung mit wasserlöslichem Radikalbildner erfolgt, wobei vorzugsweise zumindest ein Teil der Sulfonatgruppenhaltigen Comonomere a), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a), sowie ein Teil der N-Methylolfunktionellen Comonomere b), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen

auf das Gesamtgewicht der Comonomere a), als wäßrige Lösung vorgelegt und die Restmenge der Comonomere a) und b) zudosiert wird, und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur der Radikalstarter und das restliche Comonomergemisch, jeweils in wäßriger Lösung, langsam zudosiert wird.

- 7. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, als Bindemittel oder Rheologiehilfsmittel für Beschichtungsmittel im Textil-, Papier- und Baubereich und für Klebemittel im Textil-, Papier- und Baubereich.
- 8. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, zur antistatischen Ausrüstung von Textilien.
- 9. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, als Schutzkolloid zur Stabilisierung von wäßrigen Polymerdispersionen oder wäßrigen Polymeremulsionen.
- 10. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5 als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von Polymer-dispersionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Ar thion No PCT/EP 97/01137

A. CLASS IPC 6	ification of subject MATTER CO8F220/58 CO8F220/38 CO8F2/	20 C09D133/24	D21H17/34
According t	to international Patent Classification (IPC) or to both national cl	assification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by classific COSF	ication symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent t		
Electronic	iata base consulted during the international search (name of data	hase and, where practical, search term	is used)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		1 2
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relevant to claim No.
Х	US 4 617 321 A (R.J. MACDONALD) 1986 see claim 1	14 October	1-6
X	EP 0 029 970 A (UNIROYAL INC.) 1981 see claims 1,13	10 June	1-6,9
X	GB 2 099 833 A (TOYO SODA MANUI CO.) 15 December 1982 see claims 1,11	FACTURING	1-6,9
A	FR 2 003 769 A (BASF) 14 Novemb		
A	US 4 736 005 A (K.F. CASTMER) ! cited in the application	5 April 1988	
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members as	re listed in annex.
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	"T" later document published after or priority date and not in or cited to understand the prince invention.	r the microational filing date onflict with the application but iple or theory underlying the
'E' earlier	document but published on or after the international date	"X" document of particular releva- cannot be considered novel of involve an inventive step who "Y" document of particular releva-	en the document is taken alone
catation "O" docum other	is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to invo	eve an inventive step when the one or more other such docu- ng obvious to a person skilled
"P" docum	ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"&" document member of the san	
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the interna 2 1. 08. 97	ational search report
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL · 2280 HV Rijstwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg,	С

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Ap tion No PCT/EP 97/01137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4617321 A	14-10-86	NONE	
EP 29970 A	10-06-81	US 4319014 A CA 1138890 A JP 1247870 C JP 56092903 A JP 59023722 B	09-03-82 04-01-83 16-01-85 28-07-81 04-06-84
GB 2099833 A	15-12-82	JP 1625461 C JP 2050923 B JP 57168901 A US 4426482 A	18-11-91 05-11-90 18-10-82 17-01-84
FR 2003769 A	14-11-69	BE 729773 A CH 505161 A GB 1253450 A	12-09-69 31-03-71 10-11-71
US 4736005 A	05-04-88	US 4526947 A CA 1202147 A EP 0094898 A JP 58218588 A SU 1314958 A US 4592850 A	02-07-85 18-03-86 23-11-83 19-12-83 30-05-87 03-06-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales , izerchen
PCT/EP 97/01137

A. KLASSI IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C08F220/58 C08F220/38 C08F2/20	C09D133/24 D21H	17/34
Nach der In	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	esifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 6	ner Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol COBF		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüßtoll gehörende Veröllendichungen, sow	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
		and met verwendete	Suchbern(fc)
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ine der Datendalk mit ever vir samme	
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		No.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, zoweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US 4 617 321 A (R.J. MACDONALD) 14	4.0ktober	1-6
x	siehe Anspruch 1 EP 0 029 970 A (UNIROYAL INC.) 10 1981	.Juni	1-6,9
	siehe Ansprüche 1,13		
х	GB 2 099 833 A (TOYO SODA MANUFAC CO.) 15.Dezember 1982 siehe Ansprüche 1,11	TURING	1-6,9
A	FR 2 003 769 A (BASF) 14.November	1969	
A	US 4 736 005 A (K.F. CASTMER) 5.A in der Anmeldung erwähnt	pril 1988	
	itere Veröffentlichungen sipd der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentiamilie	
' Besonder 'A' Veröf aber 'E' ältere:	Mentichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist solltenen, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedehum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bed kam allem aufgrund dieser Veröffen	nur zum Verstündnis des der is oder der ihr zugrundeliegenden eutums: die beanspruchte Erfindur
"L" Veröf schen	Tentlichung, die gezignet ist, einen Prioritätsanspruch zweischaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätiskeit berühens bet	eming: die beanspruchte Erfindur
ooll o	nder die aus einem anderen besonderen Ordna angegeden interese einmit) Hentlichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, Bernutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Terstichten die wer dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	werden, wenn die Veröffentlichung in Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachman '&' Veröffentlichung, die Mitglied dersell	ut einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist
dem	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	
	29. J uli 1997	2 1. 08. 97	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevolimächtigter Bediensteter	_
	NL - 2280 HV Ripswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu. Leiben Patentfamilie gehören

Internationales / tzerchen
PCT/EP 97/01137

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4617321 A	14-10-86	KEINE	
EP 29970 A	10-06-81	US 4319014 A CA 1138890 A JP 1247870 C JP 56092903 A JP 59023722 B	09-03-82 04-01-83 16-01-85 28-07-81 04-06-84
GB 2099833 A	15-12-82	JP 1625461 C JP 2050923 B JP 57168901 A US 4426482 A	18-11-91 05-11-90 18-10-82 17-01-84
FR 2003769 A	14-11-69	BE 729773 A CH 505161 A GB 1253450 A	12-09-69 31-03-71 10-11-71
US 4736005 A	05-04-88	US 4526947 A CA 1202147 A EP 0094898 A JP 58218588 A SU 1314958 A US 4592850 A	02-07-85 18-03-86 23-11-83 19-12-83 30-05-87 03-06-86

THIS PAGE BLANK (USPTO)